



特許公報

昭和49年11月21日

特許庁長官 斎藤英進

1. 発明の名称
耐候性の製法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州コロンバス、
バーニーレイ・スクエア、ノース1453番

氏名 ジュリアス・スイス・コバチナ

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国オハイオ州コロンバス、
ノース・キャビンディッシュ・スクエア850番

名称 ノース・アメリカン・カーボン・インゴーポレーテッド

代理人 フランク・A・ブル・J・スコット・J・ジュニア

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人
住所 京都府千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電話 東京(270)6641番氏名 (2770) 介理士 廣 滉 三
(外2名)

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-62196

④公開日 昭51(1976)5/29

②特願昭 49-134163

②出願日 昭49(1974)11/21

審査請求 未請求 (全7頁)

序内整理番号

6526 41
6939 4A

③日本分類

14 E331
1301F2④Int.Cl²C01B 31/12/11
B01D 15/00
B01D 53/02

明細書

1. [発明の名称]

耐候性の製法

2. [特許請求の範囲]

(a) 水分および灰分を含有しない主成分に対する耐候性含有率が少なくとも2.5重量ペーセントである。木、わらかおよび耐候性樹からなる群から選択した、粉砕した固体試験試料出発材料:リグノスルホン酸塩およびポリビニルアルコールからなる群から選択した。次またはリン酸格査に溶解または崩壊しする試験試料結合剤を含有し、そして粒状耐候性試料を製造できるような割度の混合物を製造し、結合剤の量は出発混合物中に存在する試験試料に対して少なくとも約2.4重量ペーセントとなるために充分な量であり。そして

テリコン樹の量は100ペーセントリン酸と出発

材料一起合剤の乾燥混合物の比が少なくとも0.35ないし1であり。

(b) 上記の混合物からあらかじめ決定した粒径を有する固体粒子を製造し、そして

(c) あらかじめ決定した時間約650秒以下の割度で上記の粒子に熱処理を行なってガールバーン度が約85ペーセント以上上の粒状耐候性試料を製造する。

工程からなることを特徴とする耐候性の製法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は一般的には耐候性樹に属する。さらに詳細には非常に耐候性が高く、優秀な耐候性樹を有する群の耐候性の新規な製法に関する。

工業的には耐候性樹は水蒸気試験法または化学的

試験法で製造される。水蒸気試験法では実質的にまたは完全に炭化された原材料を用い、この場合にはセルロース質材料が炭化および炭化炭に変成する前に自然に炭化したものでも、または空気を除去した炭化用レトルトまたは炉中で炭化質材料を約600℃に加熱して人工的に炭化したものでもよい。

いずれの場合においても、炭化質材料の炭化により炭素および炭素の液体状化合物、水素および炭素を除去することによって原料の炭素-水素-炭素化合物が分解され、その結果として揮発性物質含有量が減少し、そして炭素含有量が増加する。一般的には、工業的な水蒸気試験法に用いるに適した炭化材料の、水分および灰分を含有しない主成分に対する炭素含有率は2.5パーセント以下

で再成形して硬度を増加させた耐震板を用いる場合には水蒸気試験法によつて生ずる活性脱脂品を用い。

一般論としては、ほとんどの炭素およびカーボン酸化物に用いるには、ポールバン硬度 (ballon hardness value) がなくとも8.5。好ましくは9.0であるような高い耐震性の活性炭が必要である。ほとんどの場合には、高い炭化材料から水蒸気試験法によつて製造した炭素を用いれば上記の要求は満たされる。

一方では工業的な化学的試験法ではほとんど炭化されていない炭素を用いることもできる。炭素および水素の含有量が減少するために化学的試験法では炭化質材料の活性は減少するが、これは化

特開昭51-62196 (2)

炭化の結果として生ずる未燃の多孔質構造は多孔の形での水の侵入を許容する。水蒸気試験法の標準は約700℃以上の温度の蒸気で煮つた炭素を調節しながら炭化することである。

工業的に実施する場合には通常標準は700℃よりも高い。この方法では、炭化によつて生ずる未燃の多孔質構造が広がり、その結果として粒子の表面積が大きくなり、そして気孔密度も増大する。

炭化した材料が軟らかい場合、例えば木炭、活性炭または耐震板の場合には、水蒸気試験法を用いると炭酸性炭酸が生成する。

炭化した材料が硬い場合、例えばココナツの炭の炭または砂利、次いでビッヂ結合剤で粒状

で化学的試験法により炭素および水素が測定的に、または実質的に完全に炭化されるためであつて、その結果として同時に炭化および活性化が起こる。

一般的には、炭素含有率が2.5パーセント以下および水素含有率が5パーセント以下の炭化質材料は化学的試験法に用いるには適していない。これは工業的には、生ずる活性化の量が少なすぎるためである。適当な炭化質材料は水分および灰分を含まない主成分に対する炭素含有率が約4.9パーセントおよび水素含有率が約6パーセントの好ましい材料、例えば木およびわら等から炭素および水素含有率が各々少なくとも2.5パーセントおよび5パーセントの低炭化率のような材料までを含む。

工業的には、充分な量の化学的試験剤を用

吸して原料の優化と活性化が同時に起こるようになると同時に充分な気孔を有する炭素質材料に化学的賦活法の材料は限定される。充分な気孔を有する材料はほとんど例外なく軟らかく、そして硬い材料はほとんど例外なく充分な気孔を有していないために、工業的には化学的賦活法は装置の炭素質材料に限定され、そして最終製品は軟質活性炭であつた。

このために、本発明の以前には化学的に活性化した炭素の使用範囲は優さおよび耐摩耗性が要求されない場合、即ち、通常は炭素を優先して要求として用いる軟相への適用のみに限定されていた。化学的に活性化された粒状活性炭を気相およびカタリム質軟相で用いることはほとんどなかつたが、これほどの種の使用では炭素が要求される

特開昭51-62196 (3)
ために化学的に活性化された活性炭の優度および耐摩耗性では不充分なためである。このような理由の要求される分野は工業的には非常に大きな市場である。

化学的賦活法を用いると、気相および液相の両方に適用するため、平均気孔径が小さいものから大きいものまで非常に広い範囲の活性炭を製造できるために、化学的賦活法によつて軟かい炭素質原料から硬い颗粒状活性炭を製造する方法が開発されてきた。

このような方法は例えば米国特許第2508474号に記載されている。この米国特許には硬い炭素質製品が要求されていること、および優度83ないし91%の炭素を製造できたことが記載されている。しかしながら、上記の特許中には本発明の如き結

合剂の記載はなく、多工程からなる比較的複雑で高価な方法を用いている。コストが工業上実用的でなく、そして強度および品質上水蒸気賦活した活性炭に匹敵しないような方法が工業化されたとはいえない。

本発明以前には、上記の目的を達するための研究は上記の特許中の方法以外には行なわれていない。

一般的には、本発明は製造工程、および混合物を同時に活性化および賦活する工程前に、化学的賦活剤および炭素質材料と共に特定の炭素質結合剤を混合するための新規な工程を行なうことを特徴とする。軟らかい炭素質材料を用いることが特徴としている上記の新規な方法により予想外にも非常に硬い、耐摩耗性の大きな、高密度に賦活された

活性炭製品が製造された。

従つて、本発明の主要な目的は化学的賦活法によつて比較的軟らかい材料から、強度および耐摩耗性の優秀な、気相および液相の両方への適用に適した、高密度に活性化された活性炭を製造するための新規な方法を提供することである。

一般的には本発明の方法は炭素質材料の粒径がASTM B-11規格で少なくとも40メッシュ以下になるまで粉砕し、次いで粉砕した材料、化学的賦活剤および炭素質結合剤をあらかじめ決定した割合で混合する工程からなる。

炭素質材料は主成分として炭素、水素および酸素を含有する、任意の有機質固体材料であつてよく、この材料は水分および水分を含有しない主成分に対して少なくとも25パーセントの炭素を含

有しており、そして必要量の化学的試薬を吸収するために充分な気孔を有していて、炭素を実質的に除去せずに炭素および水素を選択的にほどんど完全に除去することによって材料を分解し、その結果として不定形炭素構造中に炭素が生成する。

本発明で用いる炭素質結合剤は主として炭素、水素および酸素からなり、水分および汎水を含有しない主成分に対して炭素含有率が30パーセント以上および炭素含有率が60パーセント以下の任意の有機材料であつて、水または無機質化学的試薬中に溶解または懸濁しうるものであり、そして炭素を実質的に除去せずに試薬によって選択的に、またはほどんどの炭素および水素を除去できるものである。

特開昭51-62196(4)
本発明で使用するために好ましい結合剤は特定の形のリグノスルホン酸塩である。

例えば木のようなセルロース質材料の粉砕物および本発明の結合剤、例えばリグノスルホン酸塩の混合物から製造した粒子を上述の化学的試薬の代わりに水蒸気試薬としても本発明のような優秀な結果を得ることはできなかつた。

化学的試薬は炭素質材料から炭素を除去せずに炭素および水素を選択的に除去しうる公知の薬品からなる。本発明の方法では普通に使用される任意の薬品を使用できるが、上述の目的のためにリソソ酸および塩化亜鉛が好ましい。

所定の活性レベルにより、および活性炭を気相または液相に適用するかによつて100モルのリソソ酸と乾燥した炭素質材料との比はある限界にかか

ては少なくとも約0.35:1であり、そして液相に適用するための化学的に試薬された粉末活性炭の場合には代表的には約1.35:1程度である。

任意の適当な慣用法で粉砕材料、結合剤および試薬剤を混合すると、慣用の回転式活性化用の炉内の回転による衝撃に耐えうるような程度の混合物が生成する。混合体に混合物を所要の形の粒子とし、粒子を次に活性化および活性化用炉中に導入し、炉内の雰囲気中で通常は650°C以下の温度で3時間以内加熱する。ここで用いる炉内の雰囲気という語は、炉中の天然ガスまたは燃料油がほどんど完全に燃焼する雰囲気である。

本発明の活性化および活性化熱処理の温度および時間は混合物の組成および活性炭品質に依る所によつて変化する。

別法では、例えば空気または水蒸気のような気流を導入することによつて炉内の雰囲気を改善し、その結果として活性化および活性化熱処理による分解生成物の活性を保護してもよい。上述のように活性化媒体として水蒸気を用いても、温度が低すぎるためには混合物は水蒸気試薬されない。

活性化および活性化熱処理後に活性炭粒子を洗浄してリソソ酸を除去および再生し、そして慣用法で乾燥する。

本発明の方法により予想外にも所定の形および粒径を有する、硬度および耐摩耗性の優秀な、高度に活性化された活性炭が得られ、そしてこれらの粒子のガーランパン硬度は約97パーセントであつた。

このような予想外の結果が何によるものである

かは不明であるが、材料を試活剤に便りし、そして結合剤を適用すると、混合工程の間に結合剤が試活剤と後混合するためであると理論的には考えられている。混合物粒子を熱処理する間に材料は同時に炭化および活性化され、そして結合剤も分解して、材料である軟かい炭素質材料の粒子の間に活性炭素結合が生ずると思われる。このようにして成形、割裂、炭化および活性化された粒子は、同じ炭素質材料を用いて従来法で製造した粒子よりも硬度および耐摩耗性が良好であつた。

本発明の方法で製造した活性炭を灰相に応用するテストを行なつたところ、炭化炭素の吸着率は9.5パーセント以上であり、そしてガールバン硬度は約9.7であつた。この結果は水蒸気試活法で製造したほとんどのココナツ殻から製造した

特開昭51-62196(6)
活性炭よりも優れている。本発明の方法により別の活性炭を製造して灰相に応用したところ、相ミクソルの値は約9.0、ガールバン硬度は約9.2であつた。

結合剤を混合しない従来法で上記と同様の炭素質材料から活性炭を製造したが、ガールバン硬度の値は6.0ないし7.0パーセントであつた。便く炭素活性の大きい粒状活性炭が要求されている市場では、このような製品は有用でない。

本発明の方法を用いると、比較的軟らかい炭素質材料、例えば木、わら、泥炭および低級炭、および試活剤を比較的吸収しきる適格の炭素質材料から非常に高い粒状活性炭を製造できることが上記の結果からわかつた。

さらに、混合物の總炭素含有量中の炭素質材料

と從来質結合剤の量の割合を変化させることにより、一定の範囲内で活性炭の硬度を調節できるとともにわかつた。例えば、出发混合物の總炭素含有量に対する結合剤の炭素含有率が約2.4パーセントである場合には、活性炭製品のガールバン硬度の値は約8.5パーセントであつた。總炭素量に対する結合剤からの炭素量を約3.3パーセント増加させたところ、活性炭製品のガールバン硬度は9.6パーセントとなつた。

混合物中の結合剤の最大量は経済的な観点によって決定されるが、これは結合剤を多量に用いると炭素質材料の量を増加させるよりも高価であり、さらに約9.7パーセント以上の硬度を得るために結合剤の量を極端に増加させなければならないためである。

少量の結合剤を用いた場合にも従来法による活性炭のガールバン硬度よりも大きい値が得られるが、灰相およびカラム型灰相に適用するためには便質の炭化材料から製造した水蒸気試活法による活性炭に匹敵するためには、本発明の活性炭のガールバン硬度は少なくとも約9.5パーセントでなければならない。

本発明により水蒸気試活法に匹敵する化学的試活法を業界に提供したことは重要である。

本発明以前には、化学的試活法の収率が高く、気孔構造の制御が容易であり、そして主要な装置の価格が安いにもかかわらず、化学的試活法による活性炭の市場は比較的低れていた。しかしながら、本発明により少なくとも水蒸気試活法による活性炭に等しい品質の粒状活性炭を化学的試活

法により提供することができ、そして多くの観点から従来の化学的試験法および水蒸気試験法による活性度よりも好ましい特徴を有する活性度が提供された。

本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

粉砕した木10部をリグノスルホン酸アンモニウム3部および8.5モリソルビド1.5部に混合し、粒状に抨出し、次いで回転炉で7.5分間500°Cで炭化および活性化した。生成した粒子は回転炉中の移動および回転に対して充分な強度を示した。炉から取出した後、粒子を蒸水で洗浄してリソルブを回収し、次いで乾燥させた。生成した粒子の炭化炭素吸着能は6.9ペーセント、およびボル

ルパン硬度は9.5ペーセントであつた。

実施例 4

木粉10部、固体状リグノスルホン酸アンモニウム2部、5.0モリリグノスルホン酸アンモニウム液6部および8.5モリソルビド1.7.5部を混合し、粒状に抨出し、次いで1.10分間525°Cの温度で炭化および活性化した。活性炭製品の炭化炭素吸着能は9.6ペーセント、表面積はグラム当り1500m²、およびボルパン硬度は9.7ペーセントであつた。

実施例 5

木粉10部、固体状リグノスルホン酸アンモニウム2部、5.0モリリグノスルホン酸アンモニウム液6部およびガーメソルビド6.7の炭化炭素吸着能5部を混合し、粒状に抨出し、次いで1.35分間

特開昭51-62196 (6)
一ルパン硬度は約8.5ペーセントであつた。

実施例 2

粉砕した木10部を50部のリグノスルホン酸アンモニウム液7.5部および7.5モリソルビド7.5部に混合した。混合物を粒状に抨出し、次いで1.20分間550°Cの温度で炭化および活性化させた。生じた活性度の炭化炭素吸着能は7.9ペーセント、ボルパン硬度は9.5ペーセントであつた。

実施例 3

木粉10部、5.0モリリグノスルホン酸アンモニウム液9.2.5部および7.5モリソルビド6.6部を混合し、粒状に抨出し、次いで9.0分間575°Cの温度で炭化および活性化させた。活性炭製品の炭化炭素吸着能は6.7ペーセント、およびボ

ルパン硬度は9.5°Cにおいて炭化および活性化したこと、
活性度が9.0、およびボルパン硬度が9.1ないし9.2の間の活性度を得た。

実施例 6

粉砕したおがくす10部、ポリビニルアルコール3.2部および8.5モリソルビド1.7.5部を混合し、粒状に抨出し、次いで1.00分間550°Cで炭化および活性化させたところ、炭化炭素吸着能9.0ペーセント、およびボルパン硬度約9.1を有する活性度を得た。

特許出願人 ノース・アメリカン・カーボン
イシコーポレーテッド

代理人 井辻士 通 深 藤 三
(外2名)

5.添付書類の目録

特開昭51-62196(7)

- (1) 責任状及証文 各1通
- (2) 明細書 1通

6.前記以外の代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏 名 (6358) 井端士 雄 永 光 雄

住 所 同 所

氏 名 (6804) 井端士 宮 岡 賢 次